

AN : 76-84023A 447.

Source: © WPI/DETWEINT

MC : D04-B06

PN : JP53118854 A 781017 DW7847

PR : JP770032874 770325

PA : (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND KK

IC : C02C5/02

TI : Purificn. of waste water contg. organic acid salts - by adding mineral acid; extracting with hydrophobic organic solvent and distilling off organic substances

AB : J53118854 Treatment of organic acid salts-contg. waste water comprises (1) adjusting the pH of waste water to 1-5 (1-3) with a mineral acid; (2) contacting the water with a hydrophobic organic solvent and subsequently sepg. the soln. into a water phase and a solvent phase, and (3) distilling off organic substances from the aq. phase.  
Used for treating waste water from petrochemical industries. The method ensures marked COD-redn., which in turn leads to much lower loading on subsequent activated sludge treatment.

JUL 4 1994

PUBLICATION NUMBER : JP53118854  
PUBLICATION DATE : 17-10-78

Patent Abstracts  
of Japan

ABSTRACT PUBLICATION DATE: 18-12-78  
ABSTRACT VOLUME : 002151

APPLICATION DATE : 25-03-77  
APPLICATION NUMBER : JP770032874

GROUP : M043

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD

INVENTOR : AKIYAMA TSUNEKAZU; others: 04

INT.CL. : C02C5/02

TITLE : METHOD OF TREATING WASTE  
WATER

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent pollution by reducing COD through removal and recovery of organic substances in waste water containing salts of organic acid, discharged from processing in petrochemical industry, with hydrophobic organic solvents.

Index  
153 1974

## 公開特許公報

昭53-118854

51 Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 02 C 5/02識別記号  
1 0 4  
C D V52 日本分類  
91 C 91庁内整理番号  
7506-46

43 公開 昭和53年(1978)10月17日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

## 53 廃水の処理方法

①特 願 昭52-32874

②出 願 昭52(1977)3月25日

③発 明 者 秋山恒和  
倉敷市広江3丁目1番地52-22号同 今井治夫  
横浜市緑区桜台3番地同 野中武久  
倉敷市広江3丁目1番42-15号

④発 明 者 高見弘志

倉敷市広江3丁目1番100-206号

同 岩谷義雄

倉敷市広江3丁目1番100-1210号

⑤出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

⑥代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

## 明 細 書

1 発明の名称 廃水の処理方法

2 特許請求の範囲

(1) 有機酸塩を含有する廃水を酸で pH 1~5 に調整し、酸性性有機溶剤と接触させた後有機溶剤相と水相とに分離し、得られた水相から有機物を蒸留分離することを特徴とする廃水の処理方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は有機酸塩を含有する廃水の処理方法に関するものである。さらに詳しくは、該廃水の化学的酸度要求量(以下 COD と略す)を低下せしめる方法に関するものである。

石油精製、石油化学工業においては近年工業プロセス及び操作は益々複雑となり、そこから生じる処理廃水もその組成や汚染度は多岐多様となり、今後この傾向が強くなっていくものと思われる。

これらの廃水処理対策として採用されている方法に生物処理法、特に活性汚泥法がある。し

かしながら、この方法は活性汚泥を育成する微生物が外的条件に懸念して休眠するため、その生育、活動状態を調節することに多大の困難が伴う。例えば、COD 酸度が数千 ppm 程度以下の低酸度の廃水を処理するには適するが、石油化学系廃水などのように高 COD 酸度である廃水の処理は大量の増殖剤を用いなければならず、設備、運送費の増大と広大な敷地を必要とするものである。

従つて、石油精製、石油化学系廃水は過剰ストリッピング等の蒸留によつて、廃水中の COD を低下させた後活性汚泥処理される。しかしながら、廃水中に有機酸塩を含有する場合には、該ストリッピング等の蒸留によつてほとんど除去されず、活性汚泥処理の負荷を増大させるばかりでなく、往々にして不完全な処理結果しか得られないという問題を有する。

本発明等はかかる従来法の欠点を克服して工業的に有利な処理法を確立すべく鋭意検討した結果、有機酸塩を含有する廃水を特定の方法で

処理することにより廃水中のCODをいじめるしく低下させることを見出し、本発明を達成するに至った。

すなわち、本発明の目的は有機酸塩を含有する廃水から有機物を除去及び回収すると共に該廃水のCODを低下させて、公害問題を未然に防止することにある。

しかしてかかる目的は、有機酸塩を含有する廃水を硫酸でpH1~5に調整し、疎水性有機溶剤と接触させた後、有機溶剤層と水層とに分離し、得られた水層から有機物質を蒸留分離することによつて容易に達成される。

本発明をさらに詳細に説明すると、本発明は石油化学系の工業プロセスから排出される有機酸塩を含有する廃水に適用される。

このような廃水の代表例としては、例えば触媒及び溶剤を循環使用するオキソプロセスに於いて、オキソ反応液から分離した触媒中又は回収した溶剤中に混存する副生有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、酪酸等 $C_1 \sim C_{12}$ の脂肪族カルボン

3100053-118854 2)  
酸）及びそのエステルを除去するために、該触媒又は回収溶剤をアルカリ水溶液で洗滌処理した際に生成したアルカリ洗滌廃水、あるいはアルカリ触媒（例えば、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 等）を循環使用する脂肪族アルデヒド及び／又は芳香族アルデヒドをアルドール縮合及び脱水反応させて得られる反応液から分離した、副生有機酸塩（例えば、ギ酸、酢酸、酪酸等の脂肪族、安息香酸等の芳香族酸の $Na$ 、 $K$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 金属塩）を含有するアルカリ水溶液を縮合脱水反応の生成水見合で排出する廃水等があげられるが、これらに限定されるものではない。

本発明方法に適用される廃水中の有機酸塩としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ウンブリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、アルリル酸、クロトン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸、クエン酸等の脂肪族カルボン酸及び安息香酸、フタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸等の有機酸のナ

トリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の金属塩が挙げられる。

また、廃水中に該有機酸塩以外に遊離の有機酸、エステル、アルデヒド、アルコール及びその他の有機物のCOD成分を含有していてもかまわない。

本発明方法は該廃水を硫酸によつて特定酸性域に調整する工程、該酸性廃水を水と混和しない有機溶剤と接触させる抽出工程、該接触後の混合液を溶剤層と水層とに分離する分離工程、該水層からCOD成分を分離する蒸留工程から成っている。

各工程をさらに詳細に説明するに、まず、該廃水を硫酸、硝酸、塩酸等の硫酸で通常pH5以下、好ましくは1~3の酸性域に調整し、有機酸塩を遊離の有機酸にする。pHをあまり低くすると硫酸使用量が増大し、また装置の腐食が生じるので工業的には好ましくない。又、pH5以上の場合には有機酸塩を十分遊離の有機酸にすることができず、蒸留後の廃水中のCOD

を十分低下させることができない。かくして得られた酸性廃液を有機溶剤と接触させる抽出工程へ送る。抽出工程は次の分離工程と組合せて、通常の液-液抽出に用いられる回分・連続、並流・向流、1段・多段等のあらゆる方法を適用することができる。

分離工程には静置分離、遠心分離等の方法をとることができる。

本発明方法に用いられる有機溶剤は水と混和しないこと、すなわち、水との相互溶解度が小さいことが必要であるが、その他の好ましい条件としては、①廃水中の有機酸その他の有機物をよく溶解し、②分離工程で水との分離が容易であり、③溶解した有機物との蒸留分離が容易である等をあげることができる。

これらの条件をほぼ満足する有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、シクロヘキサン等の脂

環式炭化水素、その他エーテル類も有効である。これらの有機溶剤は純品である必要はなく、該蒸留工程で分離可能な不純物、例えばアルデヒド、アルコール等の有機物を含有していても構わない。

該抽出工程及び分離工程は通常常圧で行なわれるが、加圧又は減圧であつてもよく、温度は $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で行なわれる。

該有機溶剤の使用量は被処理液中の有機酸その他の有機物を充分抽出できる量であればよく、通常は(溶剤/廃水)重量比は $1/30 \sim 3$ 、好ましくは $1/3 \sim 3$ の範囲内で行なわれる。

該分離工程で得られる油層、すなわち溶剤層は、例えば蒸留により溶剤を回収して本法の抽出処理に循環使用され、有機酸その他の有機物は、回収したり場合により焼却処理することもできる。

有機溶剤層から分離した水層は蒸留工程に送られ、COD成分を留出したのち廃水とされる。該蒸留は通常の蒸留方法が使用される。たとえ

ば、該水層と空気、窒素、水蒸気 toward 接触させるストリップングでもよく、又単蒸留ないし理論段数 $1 \sim 10$ 段程度の充填塔又は棚段塔であつてもよい。留出したCOD成分はさらに回収するか、合により焼却処理することもできる。またCOD濃度の減少した抽出液は廃水として、活性汚泥法に付して無害化处理をした後工場外へ排出される。

本発明方法によれば従来法に比べ、廃水中の有機酸塩及びその他のCOD成分を簡単な操作で分離でき、該廃水中のCODを大幅に低下することが可能なので、活性汚泥処理の負荷を大幅に低減でき、近來の公害防止対策の要請にかなう工業的に有利な廃水の処理方法といえる。

次に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例によつて限定されるものではない。

#### 実施例1～3

n-ブチルアルデヒドをNaOH触媒存在下でアルドール縮合及び脱水反応させた反応液を油

水分離して、油層と水層を分離した。該水層は大部分反応系へ循環して再使用するが、1部は抽出し廃水とされる。脂肪酸塩 $4$ 、エステル $200 \text{ ppm}$ 及びその他の有機物を含有するCOD $4800 \text{ ppm}$ のpH $13.0$ の該水層 $1000 \text{ g}$ に $98\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2.1 \text{ g}$ を加えて、pH $1.7$ に調整し、下記表-1に示す有機溶剤 $250 \text{ g}$ を加えて、 $5$ 分間攪拌したのち、 $30$ 分間静置して分液した水層を実段数 $5$ 段のオルダシヨー型多孔板蒸留塔に仕込み還流比 $2$ で回分蒸留し、仕込み液の $5\%$ を留出させたときの釜液のCODを分析して、下記表-1の結果を得た。

表 - 1

	溶 剤	5%留出させた時の釜液COD ppm
実施例1	トルエン	1300
2	n-ヘキサン	1300
3	エチルエーテル	700

比較例1～4

実施例1～3に於いて、該水層を以下の条件

にて処理した結果を表-2に示す。

表 - 2

	該水層量 (g)	pH調整値	溶剤抽出	蒸 留 (5%留出)	釜液COD (ppm)
比較例1	1000	13.0	なし	あり	3000
2	1000	13.0	トルエン 250g	あり	2800
3	1000	1.7	なし	あり	2500
4	1000	1.7	トルエン 250g	なし	3000

#### 実施例4

プロピレンをコバルト系触媒の存在下で一酸化炭素及び水素をオキシ反応させた反応液から該触媒を分離し、さらにアルカリ洗滌して生じた脂肪酸その他の脂肪酸塩 $4000 \text{ ppm}$ 及びエステルを含有したCOD $5600 \text{ ppm}$ のpH $9.0$ の洗滌廃水 $1000 \text{ g}$ に $70\%$   $\text{HNO}_3$ を $21.2 \text{ g}$ 加えてpH $1.0$ に調整し、トルエン $250 \text{ g}$ を加えて $1$  (トルエン/廃水)  $= (1/4)$ 、 $5$ 分間攪拌したのち、 $30$ 分間静置して分液した水層

表 - 4

	pH	pH調整に必要な 7.0% HNO <sub>3</sub> 量	5% 抽出時の基液 COD ppm
実施例 7	2.5	11.8%	1000
8	3.5	9.8%	1200

を更に数段のオルダシヨール多孔板装置等に仕込み、濃度比 3 で固分濃縮し、仕込み量の 5% を抽出させたときの基液の COD 990 ppm であつた。

実施例 5~6

トルエンの量を 1.25%、1.33% と各々加える以外は実施例 4 と同様に処理し、表-3 の結果を得た。

表 - 3

	トルエンの量	5% 抽出した時の基液 COD ppm	トルエン/脱水 の比
実施例 5	1.25%	1200	1/8
6	1.33%	1270	1/12

実施例 7~8

pH を 2.5、3.5 に調整すること以外は実施例 4 と同様に処理し、表-4 の結果を得た。

比較例 5~7

実施例 4 に於いて pH 調整、希酸抽出せずに、そのまま濃縮した。仕込み量に対して 1.5%、3.0%、5% 抽出させたときの基液の COD を表-5 に示す。

表 - 5

	抽出率	基液の COD ppm
比較例 5	1.5%	2400
6	3.0%	2450
7	5.0%	2500

出 願 人 三菱化成工業株式会社  
代 理 人 弁理士 長谷川 一

11854-118854(4)